

О.Л. СМІРНОВА, канд. техн. наук,
М.О. ГЛУШКОВА, магістр, НТУ «ХПІ»

ПЕРЕРОБКА ВІДПРАЦЬОВАНИХ ПОЛІГРАФІЧНИХ ПЛІВОК, ЩО МІСТЯТЬ СРІБЛО

У статті розглянута будова та специфіка поліграфічних плівок та методи регенерації срібла. Запропонована технологія вилучення срібла з відпрацьованих поліграфічних плівок дозволяє отримати срібний порошок, а також дає можливість повторного його використання в гальванічних виробництвах. На основі даної технології розроблено розчин для контактного сріблення.

In the article deals with structure and specificity of printing films and methods of regeneration silver. The technology of extraction of silver from waste printing films, which can get a silver powder, as well as to re-use in electroplating factories and other areas of chemical manufacture. Developed solution for contact with silver from technology of extraction.

Вступ. В останній час більше уваги приділяється безвідхідним технологіям, економії природних ресурсів і зниженню витрат на різні види робіт. Срібло відносять до благородних та дорогоцінних металів. Завдяки гарним фізичним і хімічним властивостям (високій електропровідності, світлочутливості, відбивної здатності, пластичності, корозійній стійкості) його використовують в різних галузях промисловості.

Найбільш срібло застосовують у фото-, кіно- і рентгенографії. Зі сучасним розвитком поліграфічного виробництва на фотоматеріали витрачається до 57 % срібла. Воно частково повертається у вигляді вторинного металу. При обробці такої сировини вилучається до 70 % срібла [1].

Метою роботи було: вивчення будови й специфіки відходів поліграфічного виробництва, а саме поліграфічних плівок; вивчення існуючих методик вилучення срібла з вторинної сировини; розробка технології, що дозволяє одержати срібло високої чистоти з найменшими матеріальними та енергетичними витратами.

Методика проведення експерименту. Всі розчини готували з реактивів марки «х.ч.», «ч.д.а.» на основі дистильованої та бідистильованої води. Для промивки порошку срібла використовували ванни уловлювання на основі дистильованої води. У ході дослідження застосовували хімічні, електрохімічні, гравіметричні та рентгеноструктурні методи аналізу на присутність і кількісний вміст срібла у розчинах та кінцевому продукті [2].

Результати експерименту та їх обговорення. Світлочутливі матеріали складаються з декількох тонких шарів (рис. 1), які послідовно нанесені на основу. Основою може бути листовий або рулонний полімерний папір, скляна пластинка або лавсан. Товщина емульсійного шару коливається від 6 до 25 мкм в залежності від поліграфічних плівок. Емульсійний шар є основним матеріалом для отримання вторинного срібла.

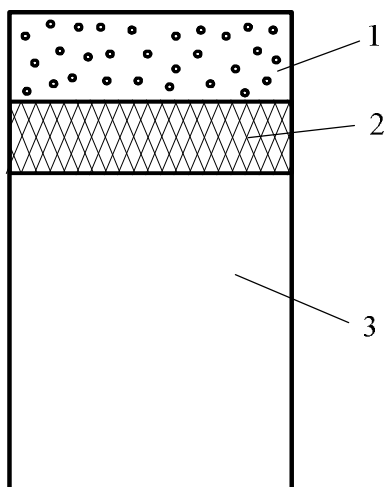


Рис. 1. Структура поліграфічних плівок:

1 – емульсійний шар; 2 – підшар;
3 – основа

Основа із тріацетатцелюлози у вигляді безбарвної прозорої плівки має товщину 90 – 200 мкм, паперова – 600 мкм. Фотографічна емульсія являє собою суспензію мікрористалів галогениду срібла у водному розчині желатини. Мікрористали негативних емульсій складаються із бромиду срібла, як правило, з домішкою йодиду. А склад позитивних емульсій може бути різним: бромид, хлорид, бромид-йодид, бромид-хлорид. Форма мікрористалів залежить від умов кристалізації. За товщиною емульсійного шару мікрористали галогениду срібла розташовуються в 20 – 40 ярусів, їхні розміри коливаються від десятих часток мікрометра (для дрібнозернистих) до декількох мікрометрів (для крупнозернистих). Від розмірів мікрористалів залежить роздільна здатність фотоматеріалів: чим менше розміри мікрористалів, тим вища роздільна здатність.

Таким чином, високочутливі матеріали мають низьку роздільну здатність і навпаки. Поверхнева густина срібла становить $2 - 10 \text{ г/м}^2$.

Відходи фотоматеріалів найчастіше спалюють, причому не завжди в спеціальних печах, а твердий залишок (попіл, зола) збирають і відправляють на переробку для вилучення срібла. Такий спосіб вилучення срібла із твердих відходів веде до забруднення навколишньої атмосфери, крім того, призводить до повної втрати основи плівок. До 10 % срібла уноситься з димом, а злиток, який утворюється при горінні, затрудняє подальшу переробку для вилучення срібла. Серед відомих існуючих методів регенерації срібла з відходів поліграфічних плівок найчастіше використовують такі методи: біохімічний, неферментний, з використанням мідного купоросу, хлорного вапна та карбоната натрію.

Біохімічний метод використовується для регенерації срібла з емульсійних шарів фотоматеріалів. Неферментний метод забезпечує 99,9 – 100 % виходу срібла в пульпу, 98,5 – 99,9 % – у твердий напівпродукт і регенерацію основи фото- і кіноматеріалів. Метод вилучення срібла з використанням мідного купоросу й хлориду натрію полягає в тому, що засвічені, відбраковані й відпрацьовані фотоматеріали обробляють у відповідних розчинах, у результаті чого змивається шар, що містить срібло. Метод регенерації срібла хлорним вапном полягає в тому, що фотопапір обробляють у 1,5 %-му розчині хлорного вапна, у результаті чого змивається емульсія, яка містить срібло [3].

Встановлено, що для більшості хімічних методів характерні загальні недоліки: висока дисперсність осадів срібла, що робить важким відділення суспензії від розчину, тривалість регенерації й виділення продуктів реалізації, які забруднюють навколишнє середовище.

З огляду на недоліки вище перерахованих методів, на нашу думку найбільш перспективним є об'єднання хімічних і електрохімічних методів регенерації срібла. На підставі відомого теоретичного матеріалу [4, 5] і проведення експериментальних досліджень розроблена технологія вилучення срібла з відходів поліграфічних плівок (рис. 2).

На першому етапі проводять розчинення шару, який містить срібло в розчині азотної кислоти при температурі 70 – 80 °С. При цьому шар, який змивають, з поверхні плівок переходить у розчин, а желатин пластівцями осідає на дно ємності.

Отриманий розчин необхідно остудити й дати йому відстоятися. Потім його фільтрують. До освітленого розчину додають насичений розчин хлориду натрію. При цьому срібло утворює нерозчинну сіль – хлорид срібла й дає осад білого кольору. Розчин з осадом хлориду срібла відстоюють, прояснений розчин зливають.

Осад хлориду срібла можна обробити двома способами:

- по-першому, розведеним розчином гідроксиду натрію або калію (до доведення $pH = 9 - 10$),
- по-другому, обробляють розчином аміаку, який додають, поки не розчиниться повністю осад.

Потім до отриманих розчинів додають формалін і акуратно перемішують. Розчин нагрівають на водяній бані до одержання порошкоподібного срібла, потім його зливають, а осад срібла ретельно послідовно промивають розведеною сульфатною кислотою, водою, розчином гідроксиду амонію й знову водою.

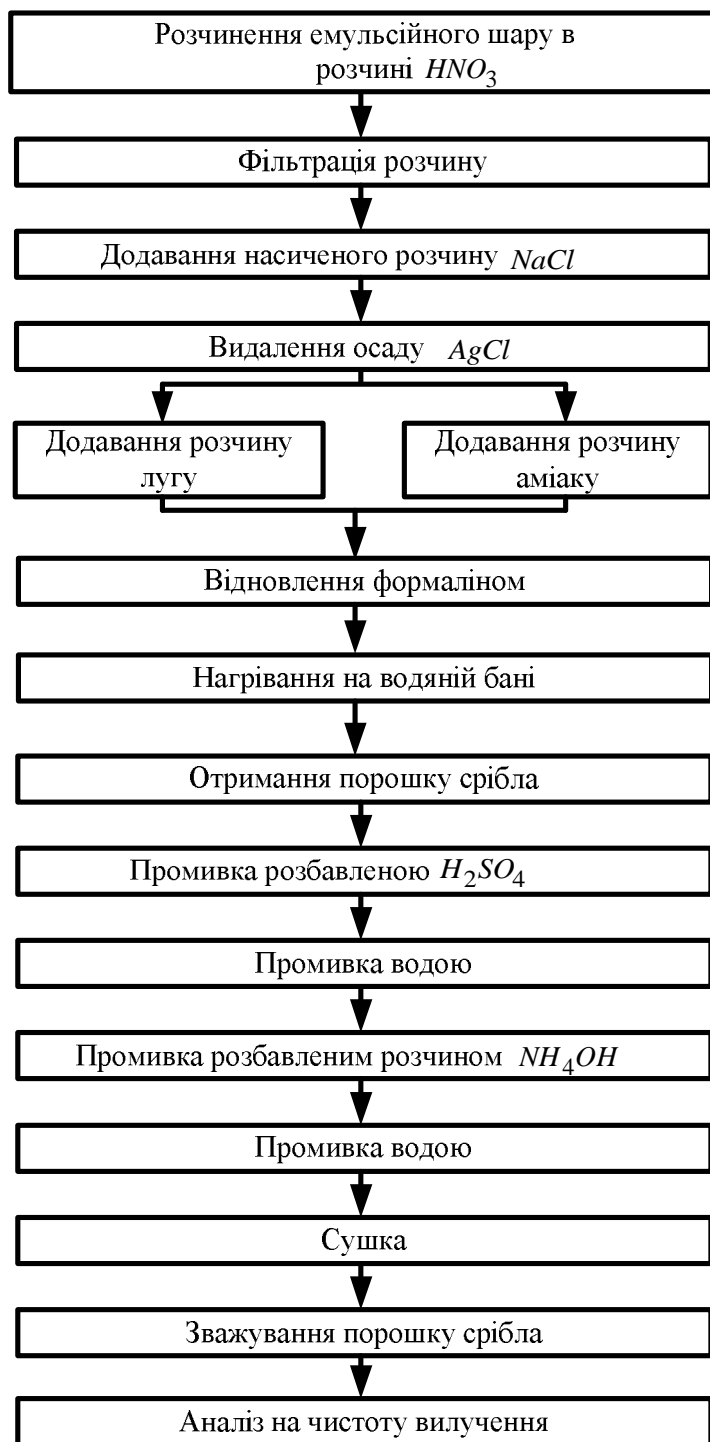


Рис. 2. Технологічна схема вилучення срібла з відпрацьованих поліграфічних плівок

Остаточно промитий водою й освітлений осад металевого срібла ретельно висушують, зважують і проводять аналіз на чистоту вилучення срібла.

Дані технології дозволяють одержати срібний порошок чистотою 99,9 %. Експериментально встановлено, що з 1 кг поліграфічних плівок мож-

на вилучити від 6 до 10 г чистого срібла, при чому кількість металу залежить від ступеня заповнення емульсійного шару плівок сріблом.

Проміжним продуктом даного технологічного процесу є розчин HNO_3 , що містить іони срібла. Експериментально встановлено можливість приготування на його базі розчину для контактного сріблення деталей, виготовлених з міді та її сплавів (латунь, бронза та ін.). Для цього розчин розбавляють дистильованою водою і для комплексоутворення срібла додають – органічну кислоту. З отриманого розчину можна з високою швидкістю одержати світлі, щільні, гладкі покриття сріблом без застосування електричного струму.

Даний спосіб можна використовувати в ювелірному виробництві, гальванотехніці, в якості проміжного шару при осадженні електролітичного покриття, та інших галузях.

Згідно ГОСТ, в якості розчину контактного сріблення запропоновано розчин на основі ферроціаніду калію. Цей розчин має певні недоліки: високу температуру і складність проведення процесу сріблення та сумнівну нетоксичність речовин, що використовуються [6]. Запропонований розчин контактного сріблення відрізняється якістю покриття сріблом, простотою приготування розчину, недефіцитністю реактивів і, найголовніше, повною нешкідливістю компонентів.

Висновки. Таким чином, запропонована технологія дозволяє регенерувати срібло і утилізувати його в інших виробництвах, наприклад, у гальванотехніці для приготування розчинів і електролітів, лиття анодів та ін. Дана технологія має елементи наукової новизни, була апробована у реальному виробництві і відповідає актуальним тенденціям в науці й техніці. Використання одержаних результатів може сприяти ресурсозбереженню й поверненню дорогоцінних металів у державний фонд України.

Список літератури: 1. Современные энерго- и ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы: материалы 1-ой Международной научно-практической конференции и научно-технической выставки форума, (Одесса, 28 вересня – 2 жовт. 2009 р.) / М-во порм. политики, Одесский нац. ун-т им. И.И. Мечникова. – Одесса: Одесский нац. ун-т им. И.И. Мечникова, 2009. – 201 с. 2. *Закс М.И.* Технология обработки фотокиноматериалов / *М.И. Закс, Э.Н. Полянская.* – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. – 247 с. 3. *Шукиенцева В.А.* Вторичное серебро / *В.А. Шукиенцева.* – М.: Легпромбытиздат, 1990. – 64 с. 4. *Мальшев В.М.* Серебро / *В.М. Мальшев, Д.В. Румянцев.* – М.: Металлургия, 1987. – 258 с. 5. *Благородные металлы* / под ред. *Е.М. Савицкого.* – М.: Металлургия, 1984. – 324 с. 6. *Покрывтия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий: ГОСТ 9.305-84.* – М.: Госстандарт СССР, 1990. – 468 с.